

JERZY BOJARSKI, GRAŻYNA STRZELCZAK-BURLIŃSKA,
ZBIGNIEW ZIMEK

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
Zakład Chemii i Techniki Radiacyjnej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

Radiacyjna odporność poliolefin i ich kompozytów

CZ. I. POLIPROPYLEN

RADIATION RESISTANCE OF POLYPROPYLENE AND ITS COMPOSITES.
Part I. POLYPROPYLENE

Summary — The gel permeation chromatography (GPC), MFR and ESR techniques were used to study the resistance to radiation, *via* molecular weight and viscosity determinations, in homopolymeric PP (Malen PJ 601 and PP 401), a propylene/ethylene copolymer (Malen PJ 330), and in PP modified with propylene/ethylene and ethylene/vinyl acetate copolymers (PP Mod MKE 93), each prepared at the IChiTJ, Warsaw. The MKE 93 and Malen PJ 330 were found to be most resistant to fast electrons. Irradiation resulted in the degradation and simultaneous reduction of polydispersity (*cf.* Tables 3, 4) in the PP examined. MFR measurements and GPC gave consistent results. The higher the polypropylene molecular weight, the greater the degree of degradation induced. The MKE 93, *i.e.*, the PP most resistant to radiation, proved suitable for the production of radiation-sterilized hypodermic syringes.

Podstawowe problemy chemii radiacyjnej polimerów są przedstawione w licznych monografiach i publikacjach, np. [1–5]. Omawiany jest w nich wpływ promieniowania jonizującego, który obejmuje:

- oddziaływania fizyczne (absorpcję energii i jej przeniesienie),
- oddziaływania fizykochemiczne (jonizację i wzbudzenie),
- zmiany chemiczne (powstawanie rodników i rodnikojonów),
- zmiany struktury morfologicznej,
- zmiany właściwości materiału.

O'Donnel [6] podaje klasyfikację najważniejszych zmian struktury polimerów pod wpływem promieniowania jonizującego; są to procesy degradacji i sieciowania cząsteczek polimeru (związane odpowiednio ze zmniejszeniem lub zwiększeniem ciężaru cząsteczkowego) oraz modyfikacja struktury polimerów na skutek tworzenia się wiązań nienasyconych C=C.

Badanie procesów radiacyjnej degradacji i sieciowania różnych odmian polimerów ma duże znaczenie m.in. w sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych wykonanych z polimerów oraz w procesach modyfikacji właściwości kompozytów polimerowych.

Z dotychczasowych badań wynika, że w toku napromieniania oderwanie wodoru z węgla α łańcucha poli-

meru sprzyja sieciowaniu, a blokada tego położenia grupą metylową — degradacji. Ponieważ przeszkody steryczne zapobiegają sieciowaniu, rodniki ulegają przemianom tworząc nienasycone grupy końcowe łańcucha oraz fragmenty cząsteczek.

Polipropylen (PP), zawierający boczną grupę metylową, zalicza się więc do polimerów, w których przeważa proces degradacji. W wielu publikacjach (np. [7, 8]) zostały przedstawione mechanizmy radiolizy PP z podaniem etapów tworzenia się rodników alkilowych, alilowych i nadtlenkowych.

Zainteresowanie PP jest spowodowane jego dobrymi właściwościami mechanicznymi i cieplnymi. W porównaniu z polietylenem małej gęstości charakteryzuje się on mianowicie większą twardością oraz odpornością na temperaturę (do 120°C); PP znajduje wszechstronne zastosowanie m.in. do wyrobów medycznych (np. strzykawki jednorazowego użytku). Natomiast wadą PP jest mała odporność radiacyjna wynikająca z jego budowy chemicznej. Proces degradacji zachodzi już pod wpływem średnich dawek napromieniania wiązką szybkich elektronów rzędu 10–50 kGy. Kontrola tego procesu ma zasadnicze znaczenie w badaniach poznawczych oraz praktycznych (sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych).

Mechanizm tworzenia się i przemian rodników pod-

czas radiolizy polimerów można obserwować metodą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Metoda ta pozwala na identyfikację rodników, określenie czasu ich życia oraz oznaczenie ich stężenia [9, 10]. Rodniki tworzące się w wyniku napromieniania polimerów są odpowiedzialne za radiacyjne procesy przemian chemicznych i fizycznych, takich jak utlenianie, degradacja, sieciowanie, kopolimeryzacja (zwłaszcza szczepiona) oraz zmiany w strukturze i właściwościach kompozytów polimerowych. Metodę EPR wykorzystuje się więc do badań mechanizmów tych procesów. Zastosowanie jej w naszej pracy pozwoliło zarówno na identyfikację, jak i na określenie stężeń rodników pierwotnych oraz rodników powstałych w wyniku przemian w mieszaninach PP z innymi polimerami w zależności od dawki promieniowania.

Przedmiot naszych badań stanowi ocena odporności radiacyjnej różnych odmian i modyfikacji PP na podstawie identyfikacji rodników i oznaczania ich stężeń w określonych zakresach dawek napromieniania wiązką szybkich elektronów oraz zmian w ciężarach cząsteczkowych ($\overline{M}_{w}$ i $\overline{M}_{n}$), a w ich następstwie — zmian lepkości w stanie stopionym (określanych pomiarami wskaźników szybkości płynięcia *MFR*).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Homopolimer propylenu o nazwie handlowej Malen P J601 (tzw. medyczny), producent „Petrochemia Płock” S.A.

— Homopolimer propylenu o nazwie handlowej Malen P F401, producent „Petrochemia Płock” S.A.

— Kopolimer blokowy propylen/etylen o nazwie handlowej Malen P J330, producent „Petrochemia Płock” S.A. (wymagania dotyczące ww. polimerów są podane w normie BN-79/6364-03).

— Polipropylen modyfikowany PP Mod. MKE93 będący kompozytem o składzie: homopolimer PP Malen P J601, poli(propylen-*co*-etylen) i poli(styren-*co*-octan winylu), otrzymywany w IChTJ zgodnie z polskim patentem nr 169 177 (1996).

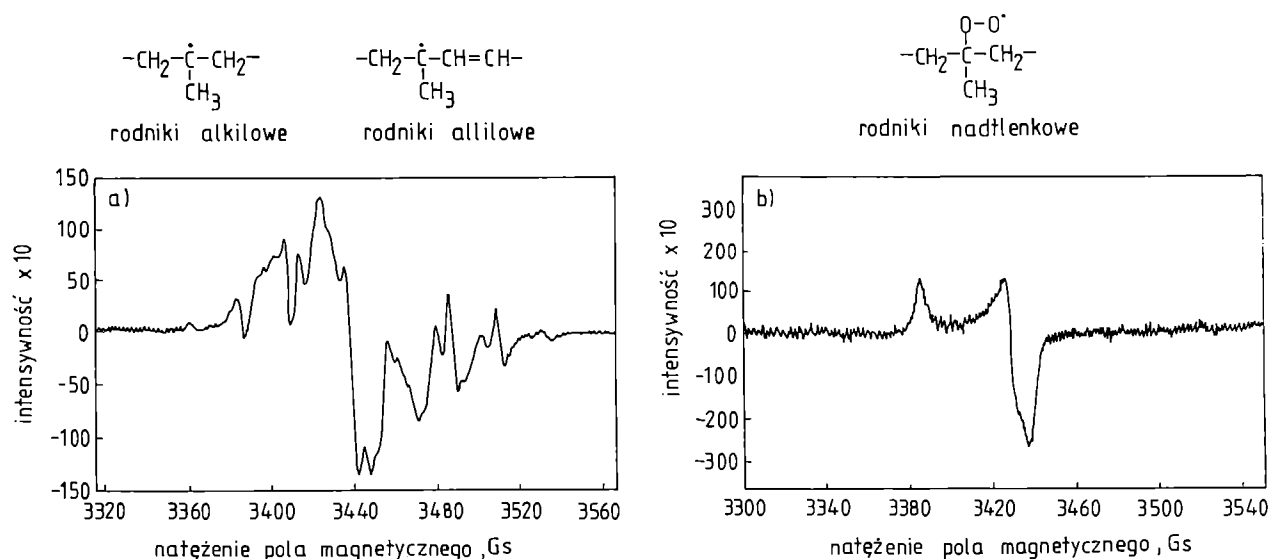
Otrzymywanie próbek i warunki ich napromieniania

Próbki do oznaczeń EPR, w postaci pręcików średnicy 2 mm, otrzymywano metodą wytłaczania w plastomerze firmy „Zwick” typ 4105.

Próbki (pręciki oraz granulaty) napromieniano wiązką szybkich elektronów o energii 13 MeV w liniowym akceleratorze elektronów LAE 13/9 w warunkach dostępu powietrza, w temperaturze pokojowej. Zakres dawek od 10 do 40 kGy był kontrolowany metodą dozymetrii folii PVC.

Metody badań

Wszystkie oznaczenia metodą EPR prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrometru Bruker ESP-300. Widma mieszaniny rodników alkilowych i allilowych (ze znaczną przewagą tych pierwszych) rejestrowano bezpośrednio po napromienieniu wiązką elektronów, natomiast widma rodników nadtlenkowych — po kilku dniach. W dalszym tekście mieszaninę rodników alkilowych i allilowych określamy w skrócie jako rodniki alkilowe. Warunki pomiarów: zakres przemiatania pola — 20 mT, moc mikrofalowa —



Rys. 1. Widma EPR homopolimeru propylenu (PP J601) napromienionego wiązką szybkich elektronów (dawka 25 kGy) w temperaturze otoczenia w warunkach dostępu powietrza: a) — rodniki alkilowe; b) — rodniki nadtlenkowe

Fig. 1. EPR spectra of Malen P J601 irradiated with fast electrons (25 kGy) at room temperature and in the presence of air: (a) alkyl radicals; (b) peroxy radicals

1 mW, częstotliwość modulacji — 100 kHz, amplituda modulacji — 0,20 mT. Stężenia rodników określano po dwukrotnym scałkowaniu widm absorpcyjnych. Rys. 1 ilustruje różnicę w charakterze widm EPR rodników alkilowych i nadtlennowych.

Wartości ciężarów cząsteczkowych — $\bar{M}_n$ i $\bar{M}_w$ — oznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC) w aparacie firmy „Waters” model 200, w temp. 135°C, stosując *o*-dichlorobenzen jako rozpuszczalnik i polistyren jako wzorzec.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) oznaczano w plastometrze firmy „Zwick” model 4105, w temp. 230°C, pod obciążeniem 2,16 kg, zgodnie z normą polską PN-93/C89069 i normą międzynarodową ISO 1133/1991.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badania metodą EPR

Tabela 1 przedstawia stężenia rodników alkilowych i nadtlennowych w PP i w jego odmianach w zakresie dawek promieniowania 20–40 kGy (zakres dawek stosowanych do sterylizacji radiacyjnej sprzętu medycznego). Rodniki alkilowe wykazują określoną trwałość w temperaturze pokojowej, co pozwala na określenia ich stężenia, a następnie — stężenia rodników nadtlennowych powstających w reakcjach z tlenem.

Tabela 1. STĘŻENIA RODNIKÓW ALKILOWYCH I NADTLENNOKOWYCH W PP I JEGO ODMIANACH

Dawka w kGy	Stężenie rodników, spin/g × 10 ⁸					
	PP J601		kopolimer J330		PP Mod. MKE 93	
	alkilowe	nadtlenkowe	alkilowe	nadtlenkowe	alkilowe	nadtlenkowe
20	32,7	12,6	22,8	6,0	12,5	6,48
29	36,7	17,0	27,3	7,8	16,3	7,91
40	38,9	18,5	29,7	7,8	18,2	9,12

Na podstawie danych z tabeli można stwierdzić, że po napromienieniu największe stężenie rodników alkilowych oraz nadtlennowych występuje w homopolimerze propyleny PP J601. Może to świadczyć o jego mniejszej odporności radiacyjnej (większej podatności na degradację) w porównaniu z pozostałymi badanymi przez nas polimerami. Natomiast w kopolimerze J330 wartości stężeń rodników alkilowych i nadtlennowych były znacznie mniejsze niż w homopolimerze PP J601. Potwierdzają to wcześniejsze doniesienia innych autorów [11, 12], z których wynika, że kopolimery poli(propylen-co-etylen) charakteryzują się zwiększoną odpornością radiacyjną.

Interesujące są wyniki badań metodą EPR modyfikowanego polipropylenu — PP Mod. MKE93. Stężenie rodników alkilowych w PP MKE93 w porównaniu z PP J601 jest niemal trzykrotnie, a nadtlennowych dwukrot-

nie mniejsze, co świadczy o zwiększeniu jego odporności radiacyjnej dzięki przeprowadzonej modyfikacji. O zwiększonej odporności radiacyjnej PP Mod. MKE93 świadczą także bardzo podobne jak w kopolimerze J330 wartości stężeń rodników nadtlennowych. Rodniki te mają decydujące znaczenie w procesie degradacji łańcuchów polimerowych. W PP czas życia rodników nadtlennowych jest wielokrotnie dłuższy w porównaniu z czasem życia rodników alkilowych.

Z badań metodą EPR wynika też, że przyrost stężenia rodników wraz ze wzrostem dawki napromieniania jest mniejszy w porównaniu z pierwszym zakresem dawek. Dane dotyczące tego zjawiska przedstawia tabela 2. Podano w niej wartości zmian stężenia rodników alkilo-

Tabela 2. WSKAŹNIKI ZMIAN STĘŻENIA RODNIKÓW ALKILOWYCH I NADTLENNOKOWYCH W POLIPROPYLENIE I JEGO ODMIANACH W ZALEŻNOŚCI OD ZAKRESÓW DAWEK NAPROMIENIANIA (A — pełny zakres dawki, B — zakres częściowy)

Zakres dawki kGy (A)	$I(x)/I(y)$, spin/g × 10 ^{8*}		Zakres dawki kGy (B)	$I(x)/I(y)$, spin/g × 10 ^{8*}	
	rodniki			rodniki	
	alkilowe	nadtlenkowe		alkilowe	nadtlenkowe
Polipropylen PP J601					
29/20	1,12	1,35	29/20	1,12	1,35
40/20	1,18	1,47	40/29	1,06	1,09
Kopolimer P J330					
29/20	1,20	1,30	29/20	1,20	1,30
40/20	1,30	1,27	40/29	1,08	0,97
PP Mod. MKE 93					
29/20	1,30	1,22	29/20	1,30	1,22
40/20	1,46	1,41	40/29	1,12	1,15

*1) Znaczenie stosunku $I(x)/I(y)$ — por. tekst.

wych i nadtlennowych w badanych polimerach w zależności od zakresów dawek napromieniania (w pełnych zakresach — A i częściowych zakresach — B). Wartości te obliczono ze stosunku wartości stężeń odpowiadających dawce większej $I(x)$ do wartości stężeń odpowiadających dawce mniejszej $I(y)$. Z porównania tych danych zarówno w kolumnie A, jak i B wynika, że przyrost stężeń odpowiadający zwiększeniu dawki o 10 kGy we wszystkich badanych materiałach jest mniejszy niż należało się tego spodziewać z przekazanej energii wiązki elektronów o dawce 10 kGy. W związku z tym wydaje się, że korzystniejsze jest napromienianie etapami, tj. dawkami częściowymi, niż dawką całkowitą. W celu bliższego poznania tego zjawiska kontynuujemy badania nad procesami radiacyjnymi przebiegającymi w poliolefinach.

Zmiana ciężaru cząsteczkowego

Napromienianie PP powoduje jego degradację (zmniejszenie ciężarów cząsteczkowych $\bar{M}_w$ i $\bar{M}_n$) oraz

zmianę polidispersyjności (stosunku $\overline{M}_w/\overline{M}_n$). Przebieg tego procesu zależy w dużym stopniu od ciężaru cząsteczkowego wyjściowego PP. Badania i kontrola ciężarów cząsteczkowych oraz polidispersyjności są istotne zwłaszcza w wypadku polimerów konstrukcyjnych, ponieważ decydują one o wielu ich właściwościach fizycznych [13]. Tabela 3 przedstawia zależności ciężarów

T a b e l a 3. WPŁYW NAPROMIENIANIA WIĄZKĄ SZYBKICH ELEKTRONÓW NA WARTOŚCI $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ i $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ KILKU TYPÓW PP

Typ PP	Dawka, kGy	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PP J601 ^{*)}	0	212 000	46 900	4,62
	10	193 600	44 600	4,41
	20	145 600	34 400	4,21
	30	137 500	31 600	4,35
PP F401 ^{*)}	10	278 600	44 200	6,35
	25	258 000	42 000	6,13
	40	215 600	38 600	5,58
PP 13 E10 (Gisbergen [14] MFR = 1,1 g/10 min)	0	570 000	82 000	6,9
	26	250 000	65 000	3,8
	44	220 000	68 000	3,2
	88	180 000	48 000	3,7

^{*)} Oznaczenia wykonane w „Petrochemii Płock” S.A.

cząsteczkowych dwóch krajowych odmian PP — Malenu P F401 i Malenu P J601 — od dawki napromieniania. Dla porównania tabela ta zawiera też wartości $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ i $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ z pracy Gisbergena i współpracowników [14] dotyczące polipropylenu PP 13E10 o bardzo małym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR(230^\circ\text{C}, 2,16\text{kg}) = 1,1 \text{ g/10min}$ (a więc o dużym ciężarze cząsteczkowym) i dużej polidispersyjności $\overline{M}_w/\overline{M}_n$. Po napromienieniu dawką 26 kGy w tym ostatnim polipropylecie wystąpiły duże zmiany: dwukrotne zmniejszenie $\overline{M}_w$, istotny spadek $\overline{M}_n$ i wyraźna zmiana stosunku $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ (z 6,9 do 3,8). Zatem największej degradacji radiacyjnej ulegają najdłuższe łańcuchy polimeru, co wpływa jednocześnie na zmniejszenie stosunku $\overline{M}_w/\overline{M}_n$. Większe, przekraczające 26 kGy dawki nie wpływają już w tak drastyczny sposób na zmianę ciężarów cząsteczkowych i polidispersyjność PP 13E10.

W polipropylenach PP J601 i PP F401 o mniejszych wartościach $\overline{M}_w$ i $\overline{M}_n$ w porównaniu z PP 13E10 proces degradacji radiacyjnej przebiega łagodniej, a zmiany $\overline{M}_w$ i $\overline{M}_n$ oraz zmniejszenie polidispersyjności są o wiele mniejsze.

Tabela 4 przedstawia wartości wskaźników zmian $\overline{M}_w$ i $\overline{M}_n$ polipropylenów w zależności od zakresu napromieniania w pełnych zakresach dawek (A) i częściowych zakresach (B). Obliczono je ze stosunku wartości ciężarów cząsteczkowych odpowiadających dawce większej [$\overline{M}_w(x)$, $\overline{M}_n(x)$] do wartości ciężarów cząsteczkowych odpowiadających dawce mniejszej [$\overline{M}_w(y)$, $\overline{M}_n(y)$].

W wypadku wszystkich więc zbadanych polipropylenów, łącznie z PP 13E10, w kolumnie A następuje

T a b e l a 4. WSKAŹNIKI ZMIAN $\overline{M}_w$ i $\overline{M}_n$ RÓŻNYCH ODMIAN POLIPROPYLENÓW W ZALEŻNOŚCI OD ZAKRESU NAPROMIENIANIA (A — pełny zakres dawki, B — zakres częściowy)

Zakres dawki kGy (A)	$\overline{M}_w(x)/\overline{M}_w(y)^{*)}$	$\overline{M}_n(x)/\overline{M}_n(y)$	Zakres dawki kGy (B)	$\overline{M}_w(x)/\overline{M}_w(y)$	$\overline{M}_n(x)/\overline{M}_n(y)$
Polipropylen P J601					
10/0	0,91	0,95	10/0	0,91	0,95
20/0	0,68	0,74	20/10	0,75	0,79
30/0	0,65	0,69	30/20	0,95	0,92
Polipropylen P F401					
25/10	0,92	0,95	25/10	0,92	0,95
40/10	0,77	0,87	40/25	0,83	0,92
Polipropylen PP 13 E10					
26/0	0,44	0,79	26/0	0,44	0,79
44/0	0,39	0,82	44/26	0,88	1,04
88/0	0,31	0,58	88/44	0,81	0,70

^{*)} Znaczenie stosunku $\overline{M}_w(x)/\overline{M}_w(y)$ oraz $\overline{M}_n(x)/\overline{M}_n(y)$ wg tabeli 3 — por. tekst.

zmniejszenie wskaźników zmian ze wzrostem dawki. W kolumnie B dotyczącej PP J601 i PP F401 można również zauważyć mniej lub bardziej istotne zmniejszenie tego wskaźnika. W wypadku PP 13E10 w kolumnie B widoczne jest zwiększenie stosunku $\overline{M}_w(x)/\overline{M}_w(y)$ tylko w zakresie dawki 44/26. Po daleko idącej zmianie $\overline{M}_w$ i $\overline{M}_n$ pod wpływem dawki 26 kGy (patrz tabela 3), polipropylen ten uzyskuje wartość $\overline{M}_w$ i $\overline{M}_n$ zbliżoną do odpowiednich wartości dotyczących PP F401 lub PP J601 i charakteryzuje się podobnym dalszym zakresem zmian omawianego wskaźnika.

Zmiana wskaźnika szybkości płynięcia

Zmiany ciężaru cząsteczkowego i polidispersyjności na skutek degradacji oraz sieciowania mają bardzo duży wpływ na lepkość polimerów w stanie stopionym. Prace nad kontrolowaną zmianą lepkości w stanie stopionym Malenu P F401 i Malenu P J601 pod wpływem napromieniania wiązką szybkich elektronów w zakresie dawki 10—40 kGy (przeprowadzone wspólnie z zespołem pracowników Wydziału Poliolefin „Petrochemii Płock” S.A.) wykazały możliwości wielokrotnego zwiększenia wskaźnika szybkości płynięcia tych polimerów. W górnej części tabeli 5 przedstawiono wyniki oznaczeń MFR polipropylenów. Stopień wzrostu MFR zależy więc od pierwotnego ciężaru cząsteczkowego (początkowej wartości MFR) PP i od dawki promieniowania. Dolna część tabeli 5 zawiera dodatkowe wyniki badania dwóch odmian polietylenów przytoczone na podstawie pracy Jaworskiej i współpracowników [15]. Po napromienieniu PE bardzo małymi dawkami w porównaniu z dawkami zastosowanymi w wypadku PP następuje zmniejszenie MFR , aż do ustania płynięcia PE020/GO pod wpływem dawki 12 kGy. Wyniki te świadczą o

T a b e l a 5. WPŁYW NAPROMIENIANIA WIĄZKĄ SZYBKICH ELEKTRONÓW NA WSKAŹNIKI SZYBKOŚCI PŁYNIĘCIA (*MFR*) RÓŻNYCH ODMIAN POLIPROPYLENU I POLIETYLENU^{*)}

MFR w g/10 min								
Dawka, kGy Rodzaj PP	0	10	25	40	0	10	20	30
Malen P F401 ¹⁾	3,09	14,56	20,81	30,45				
Malen P J601 ¹⁾					8,78	22,42	34,50	50,80
Malen P J330 ¹⁾					2,10	3,05	4,95	6,00
Mod. MKE 93 ¹⁾					7,52	13,30	22,44	27,50

MFR w g/10 min											
Dawka, kGy Rodzaj PE	0	3	5	7	12	0	1	3	5	7	10
PE020 IGO ²⁾	1,93	1,3	0,65	0,47	nie płynie						
PE003/GO ²⁾						0,29	0,25	0,22	0,12	0,07	0,04

Warunki oznaczania *MFR*: 1) 230°C/2,16 kg; 2) 190°C/2,16 kg; 3) 190°C/5,0 kg.*) Pomiary *MFR* polipropylenu wykonano w „Petrochemii Płock” S.A.T a b e l a 6. WSKAŹNIKI ZMIAN *MFR* RÓŻNYCH ODMIAN POLIPROPYLENU W ZALEŻNOŚCI OD ZAKRESÓW DAWEK NAPROMIENIANIA (A — pełny zakres dawek, B — zakres częściowy)

Zakres dawki kGy (A)	<i>MFR</i> (x)/ / <i>MFR</i> (y) ^{*)}	Zakres dawki kGy (B)	<i>MFR</i> (x)/ / <i>MFR</i> (y)
Polipropylen P J601			
10/0	2,55	10/0	2,55
20/0	3,93	20/10	1,54
30/0	5,79	30/20	1,47
Polipropylen P F401			
10/0	4,71	10/0	4,71
25/0	6,73	25/10	1,43
40/0	9,85	40/25	1,46
Polipropylen P J330			
10/0	1,45	10/0	1,45
20/0	2,36	20/10	1,62
30/0	2,86	30/20	1,21
PP Mod. MKE 93			
10/0	1,77	10/0	1,77
20/0	2,98	20/10	1,69
30/0	3,66	30/20	1,23

*) Znaczenie stosunku *MFR* (x)/*MFR* (y) wg tabeli 5 — por. tekst.

procesie sieciowania PE już w zakresie dawek 1—10 kGy.

W tabeli 6 podajemy wartości wskaźników zmian *MFR* różnych odmian PP w zależności od zakresów dawek w zakresie pełnym (A) i częściowym (B). Obliczono je w podobny sposób jak w wypadku $\bar{M}_w$ i $\bar{M}_n$ w tabeli 4. W porównaniu z tabelą 4, widoczny jest bardziej regularny wzrost wskaźnika zmian *MFR* po napromienieniu niż spadek wskaźnika zmian $\bar{M}_w$ i $\bar{M}_n$. Jest to skutek większego błędu doświadczalnego towa-

rzyszącego oznaczaniu ciężarów cząsteczkowych. W kolumnie A tabeli 6 największe wartości wskaźników zmian spowodowanych wzrostem *MFR* wykazują PP F401 i PP J601. Około trzykrotnie mniejsze zmiany w porównaniu z PP F401 występują w wypadku kopolimeru P J330 oraz modyfikowanego PP Mod. MKE 93. W kolumnie B tabeli 6 (zakresy częściowych dawek) większe zmiany wskaźnika występują w zakresie pierwszej dawki 10/0; natomiast w następnych częściowych zakresach następuje zahamowanie zmian, widoczne zwłaszcza w odniesieniu do Malenów P J601 i P F401.

PODSUMOWANIE

Ocena odporności radiacyjnej różnych odmian PP, ze względu na złożone zjawiska zachodzące podczas ich radiolizy, wymaga stosowania wielu metod badawczych. W naszej pracy ocenę tę oparliśmy na identyfikacji rodników i ich stężeń metodą spektroskopii EPR, oznaczeń $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ i $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ metodą chromatografii żelowej oraz pomiarach wskaźnika szybkości płynięcia *MFR*.

Metoda EPR i oznaczenia wartości *MFR* pozwalają na jakościową ocenę zmian zachodzących w wyniku radiolizy i, pośrednio, na ocenę odporności radiacyjnej PP w stosowanych zakresach dawek. Natomiast wyniki oznaczeń $\bar{M}_w$ i $\bar{M}_n$ metodą GPC ze względu na warunki pomiarów (temperatura 135°C, stosowanie jako wzorca polistyrenu) są obciążone większym błędem doświadczalnym.

Najkorzystniejsze właściwości z punktu widzenia powyższej oceny odporności radiacyjnej ma polipropylen modyfikowany PP Mod. MKE 93 i następnie kopolimer P J330. Porównawcze oznaczenia *MFR* polietylenów świadczą o procesie sieciowania tych polimerów już w zakresie bardzo małych dawek promieniowania.

Oznaczenia wartości $\overline{M}_w$ i $\overline{M}_n$ wykazały, że proces degradacji PP zależy od pierwotnych ciężarów cząsteczkowych i jest znaczny w razie dużych ich wartości (PP 13 E10). Proces degradacji długich łańcuchów polimeru wpływa jednak na zmniejszenie polidispersyjności PP.

Opracowany w IChTJ polipropylen modyfikowany PP Mod. MKE 93 wykazał większą niż nie modyfikowany PP odporność struktury fizycznej na napromienianie szybkimi elektronami. Dzięki tej właściwości oraz spełnianiu wymagań medycznych znalazł on już zastosowanie w produkcji sprzętu medycznego sterylizowanego radiacyjnie, m. in. do strzykawk jednorazowego użytku.

Pracę wykonano w ramach projektu celowego nr 7 7480 93C/1512 dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1993/95.

Autorzy składają podziękowanie pracownikom Działu Poliolefin „Petrochemii Płock” S.A. za udostępnienie wyników oznaczeń $\overline{M}_w$ i $\overline{M}_n$ oraz MFR polipropylenu Malen P F401 i P J601.

LITERATURA

- Charlesby A.: „Chemia radiacyjna polimerów” (tłumaczenie J. Żurawska-Orszagh), WNT, Warszawa 1962.
- Dole M. (red.): „The Radiation Chemistry of Macromolecules”, t. I, II, Academic Press, Nowy Jork 1972, 1973.
- Sing A., Silverman J.: „Radiation Processing of Polymers”, Hanser Publishers, Monachium 1992.
- Hamid S. H., Amin M. B., Maadhah A. G.: „Handbook of Polymer Degradation”, rozdz. 1. „Radiation Degradation and Stabilization of Polypropylene”, Marcel Dekker, Inc, Nowy Jork 1992.
- Tabata Y. (red.): „CRC Handbook of Radiation Chemistry”, rozdz. XIV „Polymerization and Polymer”, str. 721—758, CRC Press, Boca Raton, Fla 1991.
- O'Donnell J. H., Sangster D. F.: „Principles of Radiation Chemistry”, American Elsevier Publishing Co., Nowy Jork 1970.
- Williams J. L., Dunn T. S., Stannett V. T.: *Radiat. Phys. Chem.* 1992, **19**, nr 4, 291.
- Shah Ch. S., Patni M. J., Pandya M. V.: *Polymer Testing* 1994, nr 13, 295.
- Symons M.: „Spektroskopia EPR w chemii i biochemii” (tłumaczenie H. Ambroż), PWN, Warszawa 1987.
- Przygocki W.: „Metody fizyczne badań polimerów”, rozdział 13. „Elektronowy rezonans paramagnetyczny”, str. 374—394, PWN, Warszawa 1990.
- Yoshi F., Makuuchi K., Ishigaki I.: *Polym. Com.* 1987, **28**, nr 10, 278.
- Kadir Z., Yoshi F., Makuuchi K., Ishigaki I.: *Angew. Makromol. Chem.* 1990, **174**, 131.
- Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995.
- Gisbergen J. G. M., Meijer E. H., Lemstra P. J.: *Polymer* 1990, **30**, 2153.
- Jaworska E., Kałuska I., Mirkowski K.: Opracowanie wewnętrzne IChTJ nr 28/VII/89, Warszawa 1989.

KALENDARZ IMPREZ

c.d. ze str. 181

9—11 października 1997 r. Szczyrk, Polska. IV Konferencja: „Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów”.

Organizatorzy: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczuków i Tworzyw Winiowych, Oświęcim + Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej.

Informacje: OBR KiTW, ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim. Tel.: 47 22 55 (dr R. Guczalski), 47 26 73 (mgr inż. T. Machina); tel./fax (033) 42 61 02.

8—11 czerwca 1998 r. Interlaken, Szwajcaria. XXIV Kongres Producentów Farb i Lakierów „Fatipece 98” połączony z wystawą. Termin nadsyłania streszczeń — 30.06.1997 r., referatów — 1.12.1997 r.

Informacje: Sekretariat FATIPEC 98, c/o AKM Congress Service, CH-4005 Basel. Tel.: (++41) 61 691 51 11, fax: (++41) 61 691 81 89.

22—29 października 1998 r. Düsseldorf, Niemcy. Targi „14th International Trade Fair for Plastics + Rubber” w połączeniu z imprezą konferencyjno-wystawową „K '98 Special Medical Technology” w dniach 26—28.10.1998 r.

Organizator: Düsseldorf Messegesellschaft mbH — NOWEA — Postfach 10 10 06, D-40001 Düsseldorf, Stokumer Kirchstrasse 61, D-40474 Düsseldorf.

Informacje: Eva Rugenstein, K '98 Press Office. Tel. (++49) 211 4560 240, fax: (++49) 211 4560 548. Internet: <http://www.tradefair.de> T-Online + 55700#.